

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Máster en Nanofísica y Materiales Avanzados**



**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER**

**Estudio de la modificación de fluorescencia de nanopartículas  
upconversion en el entorno de nanopartículas metálicas**

**Alberto Villas Pazos**

Directores

Elena Díaz García

Francisco Dominguez-Adame Acosta

**Curso académico 2016-17**

# Estudio de la modificación de fluorescencia de nanopartículas upconversion en el entorno de nanopartículas metálicas

Alberto Villas Pazos

*Departamento de Física de Materiales, Universidad Complutense de Madrid\**

Proponemos un modelo para estudiar la evolución de las poblaciones de los niveles de una nanopartícula *upconversion* dopada con iones  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  en la proximidad de una nanopartícula de oro mediante el formalismo de la matriz densidad. Un campo láser linealmente polarizado con longitud de onda de 980 nm excita los niveles de los iones y produce plasmones en la nanopartícula de oro. La influencia de los efectos plasmónicos de la nanopartícula de oro son analizados en aproximación dipolar, éstos dan lugar al aumento del campo local sentido por la nanopartícula *upconversion*, permitiendo una mayor población efectiva de los niveles superiores de los iones de  $\text{Er}^{3+}$ . La optimización del modelo se ha llevado a cabo por el estudio comparado de los tiempos de vida de la fluorescencia y del control del ratio de emisión de luz verde y roja mediante modulación del campo de excitación. Finalmente se ha analizado la dependencia de la fluorescencia de la nanopartícula *upconversion* en función de la distancia a la nanopartícula de oro.

19 de junio de 2017

## I. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de *upconversion* (UC) es el mecanismo por el cual un sistema óptico es capaz de generar radiación de alta energía como resultado de la absorción sucesiva de fotones de baja energía. Estos sistemas son muy interesantes debido a su capacidad de absorber radiación infrarroja y emitir radiación visible o ultravioleta. Debido a las importantes aplicaciones de estos sistemas en detección de radiación infrarroja y la conversión eficiente de ésta en luz, se han realizado considerables esfuerzos para hallar los materiales óptimos para este fin. Los cristales tales como  $\text{NaYF}_4$  dopados con iones Erblio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e Yterbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) [1, 2] destacan entre ellos porque presentan una eficiente emisión en el visible desde múltiples bandas. Las transiciones del Er  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  y  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  del Er están muy cercanas a 980nm, haciendo posible la emisión de luz visible mediante la absorción sucesiva de fotones de esa energía. Desafortunadamente, estas transiciones son muy débiles por lo que los coeficientes de absorción son bajos. Sin embargo, la transición  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  del Yb es también muy cercana a 980 nm y resulta mucho más eficiente desde el punto de vista de la absorción. Cuando estos átomos se encuentran muy próximos se produce un proceso de transferencia de energía del átomo donador (Yb) al átomo aceptor (Er) mediante el mecanismo de *Förster resonance energy transfer* (FRET) [3], de tal forma que la radiación absorbida por los iones de Yb produce emisión de luz visible desde los niveles superiores de los iones de Er.

La conversión eficiente de radiación infrarroja en luz visible ha sido intensivamente estudiada con el objeto de, por ejemplo, mejorar la eficiencia de células solares [4].

Sin embargo, la eficiencia cuántica de estos dispositivos es todavía demasiado baja para hacer UC relevante en aplicaciones fotovoltaicas. Por lo tanto, se hace necesario aumentarla mediante algún método. Una posibilidad muy prometedora es la utilización de resonancias plasmónicas en nanopartículas metálicas (MNP) en las cercanías del material UC.

Las estructuras metálicas de escala nanométrica son capaces de modificar de forma dramática las propiedades ópticas de objetos con dimensiones similares como átomos, moléculas o puntos cuánticos. El mecanismo físico de la modificación de estas propiedades reside en que estas estructuras presentan excitaciones dipolares en forma de resonancias plasmónicas locales [5]. Estas resonancias son debidas a excitaciones de los electrones de conducción acopladas con el campo eléctrico, lo que da lugar a plasmones confinados espacialmente que producen una modificación resonante del campo local que siente el sistema óptico cuando éste está suficientemente cerca de la nanoestructura metálica. Además, la densidad de estados se ve fuertemente modificada por la nanoestructura metálica, lo que modifica también las probabilidades de transición de los niveles del material óptico.

Estos efectos presentan una fuerte dependencia con la distancia a la nanoestructura metálica por lo que es imprescindible un modelo teórico que de cuenta de estos efectos de cara a entender y optimizar las interacciones que se producen en estos sistemas híbridos.

En este trabajo, el estudio de la modificación de las propiedades ópticas del material UC debido a la presencia de MNPs está orientado principalmente al diseño de biosensores dentro del marco de un proyecto de investigación vigente de carácter teórico-experimental dirigido por la Doctora Elena Díaz, que involucra grupos de departamentos de las Facultades de Física, Farmacia y Óptica y Optometría. El funcionamiento de este biosensor consiste en la detección de un cambio relevante en la fluorescencia de la nanopartícula *upconversion* (UCNP) debido a la interacción con MNPs a una distancia fijada por la

---

\*Trabajo dirigido por Elena Díaz García y Francisco Domínguez-Adame Acosta.

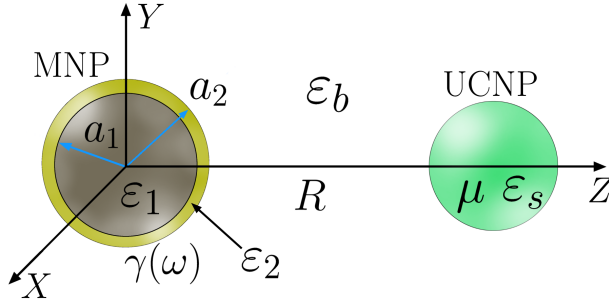


Figura 1: Esquema del sistema híbrido. La MNP y la UCNP están inmersas en un material homogéneo de permitividad dieléctrica  $\varepsilon_b$ , siendo  $R$  la distancia entre sus centros. La UCNP tiene un radio de 15 nm, una permitividad  $\varepsilon_s$  y  $\mu$  representa el momento dipolar correspondiente a cada transición. La MNP es una nanopartícula compuesta por un núcleo de sílica con radio  $a_1$  y permitividad  $\varepsilon_1$  y una corteza de oro de un espesor  $a_2 - a_1$  y permitividad  $\varepsilon_2$ .  $\gamma(\omega)$  representa la polarizabilidad de la MNP en su conjunto.

hibridación de cadenas complementarias de DNA/RNA susceptibles de detección. Por tanto, con el objeto de conseguir un biosensor con la mayor eficiencia posible, es imprescindible disponer de un modelo teórico que determine detalladamente características como el tamaño y la distancia óptima entre las MNPs y UCNPs.

El propósito de este trabajo es presentar un modelo de la interacción de una MNP de oro con resonancia plasmónica a 980 nm y una UCNP dopada con iones  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  haciendo uso del formalismo de la matriz densidad y tratando la modificación del campo por la MNP en aproximación dipolar, para estudiar los efectos que produce en la modificación de las propiedades ópticas de la UCNP. La estructura del mismo es la siguiente: en la Sec. II se establece el modelo del sistema y las ecuaciones de evolución temporal de la matriz densidad, en la Sec. III se analiza la optimización del modelo en comparación con estudios experimentales previos y se exponen los resultados más relevantes en presencia de la MNP y finalmente, en la Sec. IV se resumen las principales conclusiones.

## II. MODELO TEÓRICO

En este modelo asumimos que el sistema híbrido UCNP-MNP está inmerso en un medio de permitividad  $\varepsilon_b$  y es excitado mediante un campo externo linealmente polarizado con amplitud  $E$  y frecuencia  $\omega$ . En la fig. 1 se muestra un esquema del sistema.

La MNP se trata de forma clásica en aproximación dipolar, como en estudios anteriores [6, 7]. La UCNP consiste en una nanopartícula de  $\text{NaYF}_4$  dopada con iones  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  con concentraciones  $N_{\text{Yb}}$  y  $N_{\text{Er}}$ , respectivamente. Los iones de  $\text{Yb}^{3+}$  se modelizan como un sistema de dos niveles,  $|0\rangle^Y$  y  $|1\rangle^Y$ , y los iones de  $\text{Er}^{3+}$  como un sistema de cinco niveles,  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ ,  $|3\rangle$  y  $|4\rangle$  como en estudios anteriores [8]. Los niveles  $|3\rangle$  y  $|4\rangle$  son especialmente interesantes ya que la emisión radiativa desde los

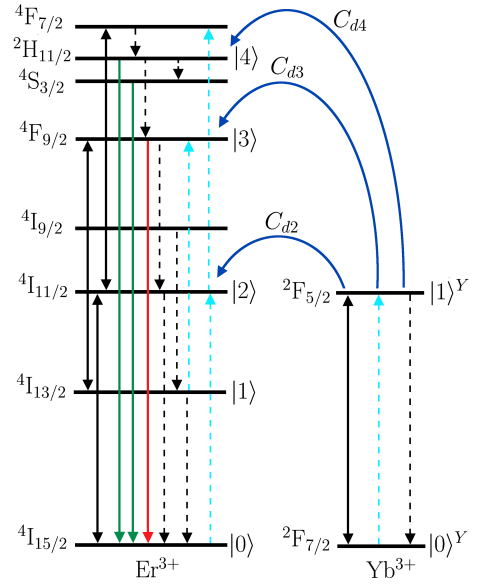


Figura 2: Niveles de energía de los iones  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  relevantes para el proceso de *upconversion*. Procesos de absorción y emisión estimulada vienen representados por líneas negras, procesos de transferencia de energía por líneas azules, procesos de relajación de las poblaciones por líneas negras punteadas y la fluorescencia *upconversion* por líneas rojas y verdes.

mismos da lugar a la fluorescencia de luz roja y verde respectivamente. La fig. 2 muestra el esquema de niveles utilizado en el modelo junto con las posibles transiciones entre ellos. Dado que los niveles  $4F_{7/2}$ ,  $2H_{11/2}$  y  $4S_{3/2}$  poseen energías muy cercanas y además los niveles  $4F_{7/2}$  y  $2H_{11/2}$  tienen tiempos de vida muy cortos y decaen de forma no radiativa al nivel  $4S_{3/2}$ , se considerarán como un único nivel,  $|4\rangle$ . La longitud de onda del campo externo se asume que tiene un valor  $\lambda = 980$  nm de tal forma que acopla las transiciones:  $|0\rangle^Y \rightarrow |1\rangle^Y$ ,  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ ,  $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$  y  $|2\rangle \rightarrow |4\rangle$  ya que éstas tienen una energía muy cercana a  $hc/\lambda$ . Además, también se darán transiciones debidas al mecanismo FRET, un electrón del ión donador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) en el estado  $|1\rangle^Y$  se desexcita al estado  $|0\rangle^Y$ , provocando que un electrón del ión aceptor ( $\text{Er}^{3+}$ ) realice la transición  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ ,  $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$  ó  $|2\rangle \rightarrow |4\rangle$  con probabilidades que dependen de los coeficientes de transferencia,  $C_{d2}$ ,  $C_{d3}$  y  $C_{d4}$ , y de la población de los estados involucrados.

La evolución de las poblaciones de los niveles mostrados en la fig. 2 viene determinada por la dinámica de la matriz densidad.

Si primeramente, no se considera la MNP, la evolución de las poblaciones en presencia de un campo eléctrico externo  $E$  viene determinada por el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{11}^Y &= -\gamma_{10}^Y \rho_{11}^Y - c_{d2} N_{Er} \rho_{00} \rho_{11}^Y - C_{d3} N_{Er} \rho_{11} \rho_{11}^Y \\
&\quad - C_{d4} N_{Er} \rho_{22} \rho_{11}^Y + i \frac{\mu_{10}^Y}{2\hbar} (E \sigma_{01}^Y - E^* \sigma_{10}^Y) \\
\dot{\sigma}_{10}^Y &= -[i(\omega_{10}^Y - \omega) + \Gamma_{10}^Y] \sigma_{10}^Y - i \frac{\mu_{10}^Y}{2\hbar} E (\rho_{11}^Y - \rho_{00}^Y) \\
\dot{\rho}_{11} &= \gamma_{21} \rho_{22} - \gamma_{10} \rho_{11} - C_{d3} N_{Yb} \rho_{11} \rho_{11}^Y \\
&\quad - i \frac{\mu_{13}^Y}{2\hbar} (E \sigma_{13} - E^* \sigma_{31}) \\
\dot{\rho}_{22} &= -(\gamma_{20} + \gamma_{21}) \rho_{22} + \gamma_{32} \rho_{33} + C_{d2} N_{Yb} \rho_{00} \rho_{11}^Y \\
&\quad - C_{d4} \rho_{22} \rho_{11}^Y + i \frac{\mu_{02}^Y}{2\hbar} (E \sigma_{02} - E^* \sigma_{20}) \\
&\quad - i \frac{\mu_{24}^Y}{2\hbar} (E \sigma_{24} - E^* \sigma_{42}) \\
\dot{\rho}_{33} &= -(\gamma_{30} + \gamma_{32}) \rho_{33} + \gamma_{43} \rho_{44} + C_{d3} N_{Yb} \rho_{11} \rho_{11}^Y \\
&\quad + i \frac{\mu_{13}^Y}{2\hbar} (E \sigma_{13} - E^* \sigma_{31}) \\
\dot{\rho}_{44} &= -(\gamma_{40} + \gamma_{43}) \rho_{44} + C_{d4} N_{Yb} \rho_{22} \rho_{11}^Y \\
&\quad + i \frac{\mu_{24}^Y}{2\hbar} (E \sigma_{24} - E^* \sigma_{42}) \\
\dot{\sigma}_{20} &= -[i(\omega_{20} - \omega) + \Gamma_{20}] \sigma_{20} - i \frac{\mu_{20}^Y}{2\hbar} E (\rho_{22} - \rho_{00}) \\
&\quad + i \frac{\mu_{24}^Y}{2\hbar} E^* \sigma_{40} \\
\dot{\sigma}_{31} &= -[i(\omega_{31} - \omega) + \Gamma_{31}] \sigma_{31} \\
&\quad - i \frac{\mu_{31}^Y}{2\hbar} E (\rho_{33} - \rho_{11}) \\
\dot{\sigma}_{40} &= -[i(\omega_{40} - 2\omega) + \Gamma_{40}] \sigma_{40} + i \frac{\mu_{42}^Y}{2\hbar} E \sigma_{20} \\
&\quad - i \frac{\mu_{02}^Y}{2\hbar} E \sigma_{42} \\
\dot{\sigma}_{42} &= -[i(\omega_{42} - \omega) + \Gamma_{42}] \sigma_{42} - i \frac{\mu_{42}^Y}{2\hbar} E (\rho_{44} - \rho_{22}) \\
&\quad - i \frac{\mu_{02}^Y}{2\hbar} E^* \sigma_{40} \\
1 &= \rho_{00}^Y + \rho_{11}^Y \\
1 &= \rho_{00} + \rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33} + \rho_{44}
\end{aligned} \tag{1}$$

En la notación utilizada,  $\rho_{jj}$  ( $\rho_{jj}^Y$ ) son las poblaciones de los niveles,  $\sigma_{jj}$  ( $\sigma_{jj}^Y$ ) son las coherencias lentamente variables  $\rho_{ij} = (\sigma_{ij} \cdot e^{-i\omega t} + \text{c.c.})$ ,  $\mu_{ij}$  ( $\mu_{ij}^Y$ ) son los momentos dipolares de las transiciones,  $\gamma_{ij}$  ( $\gamma_{ij}^Y$ ) y  $\Gamma_{ij}$  ( $\Gamma_{ij}^Y$ ) son los coeficientes de decaimiento de las poblaciones y coherencias, de los iones  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Nótese que los valores de  $\gamma_{i0}$  están relacionados con el decaimiento puramente radiativo del nivel  $|i\rangle$ , mientras que los valores  $\gamma_{ii-1}$  dan cuenta del decaimiento de ese mismo nivel por procesos no radiativos.

Tal y como se muestra en la fig. 1, nuestra MNP es una *metallic nanoshell*. Mediante las técnicas de síntesis actuales no es factible obtener MNPs de oro con resonancia plasmónica en 980 nm, el radio necesario de la MNP sería demasiado grande. Al considerar una *nanoshell*, el tamaño de la MNP puede reducirse considerablemente, manteniendo la resonancia plasmónica en 980 nm. La permitividad dieléctrica,  $\varepsilon(\omega)$ , y la polarizabilidad,  $\gamma(\omega)$ , de

la MNP en función de las permitividades dieléctricas y los radios de los materiales que la componen es la siguiente [9]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega) \frac{1 + 2\alpha_{12}(a_1/a_2)^3}{1 - \alpha_{12}(a_1/a_2)^3} ; \gamma(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_b}{2\varepsilon_b + \varepsilon(\omega)} \tag{2}$$

En donde

$$\alpha_{12} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2(\omega)} ; \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_p\omega} \tag{3}$$

Siendo  $\varepsilon_2(\omega)$  la función dieléctrica del oro,  $\varepsilon_\infty = 9.54$  su límite de alta frecuencia,  $\hbar\omega_p = 8.54$  eV la frecuencia de plasma y  $\hbar\gamma_p = 0.066$  eV la constante de amortiguamiento de Landau.

Cuando se incluye la MNP, la carga inducida por el campo en la superficie de ésta produce una resonancia plasmónica que modifica el campo que experimenta la UCNP.

$$E_k^{UCNP} = \frac{1}{\varepsilon_{effs}} \left[ E + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_b} \frac{S_k P_k^{MNP}}{R^3} \right] \tag{4}$$

donde  $E_k^{UCNP}$  es la amplitud lentamente variable del campo total asociado a cada una de las transiciones posibles  $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ . El subíndice  $k$  designa cada una de estas transiciones en la forma:  $k = 0 \rightarrow (i, j) = (1, 0)^Y$ ,  $k = 1 \rightarrow (i, j) = (2, 0)$ ,  $k = 2 \rightarrow (i, j) = (3, 1)$ ,  $k = 3 \rightarrow (i, j) = (4, 2)$ . El parámetro  $S_k$  es 2 cuando el campo eléctrico externo  $E$  está polarizado a lo largo del eje del sistema híbrido ó -1 si lo está en la dirección ortogonal y  $\varepsilon_{effs} = (2\varepsilon_b + \varepsilon_s)/(3\varepsilon_b)$ .

Por otro lado, la polarización de la MNP,  $P_k^{MNP}$  depende del campo sobre la misma

$$P_k^{MNP} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_b a_2^3 \gamma(\omega) E_k^{MNP} \tag{5}$$

que depende a su vez de la polarización de la UCNP,  $P_k^{UCNP}$  como sigue

$$E_k^{MNP} = E + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_b} \frac{S_k P_k^{UCNP}}{R^3} \tag{6}$$

La polarización de la UCNP puede expresarse a partir de los términos no diagonales de la matriz densidad en la forma  $P_k^{UCNP} = \mu_k \sigma_k$

Finalmente, obtenemos las amplitudes lentamente variables del campo que siente la UCNP como

$$E_k^{UCNP} = \frac{E}{\varepsilon_{effs}} \left( 1 + \frac{S_k a^3 \gamma(\omega)}{R^3} \right) + \frac{a^3 \gamma(\omega) S_k^2 \mu_k \sigma_k}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_b \varepsilon_{effs} R^6} \tag{7}$$

Como se observa, el campo que experimenta la UCNP tiene una parte proporcional al campo láser externo modificado por la MNP y otra debida a la polarización de la propia UCNP.

En lo sucesivo, para facilitar la notación, nos referiremos a las frecuencias de Rabi normalizadas,  $\Omega_k$ , cuya definición es la siguiente:

$$\Omega_k = \Omega_k^0 \left[ 1 + \frac{S_k a^3 \gamma(\omega)}{R^3} \right] \text{ con } \Omega_k^0 = \frac{\mu_k E}{2\hbar\varepsilon_{effs}} \tag{8}$$

Análogamente definimos los términos  $G_k$  que representan la interacción (*feedback*) entre la MNP y la UCNP.

$$G_k = \frac{a^3 \gamma(\omega) S_k^2 \mu_k^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_b \varepsilon_{eff} R^6} \quad (9)$$

Por último definimos la desintonía para cada una de las transiciones  $\Delta_{ij} = \omega_{ij} - \omega$  salvo en el caso  $(i, j) = (4, 0)$  donde se define  $\Delta_{40} = \omega_{40} - 2\omega$ . Las nuevas ecuaciones para la evolución de la matriz densidad de la UCNP en presencia de la MNP son las siguientes:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11}^Y &= -\gamma_{10}^Y \rho_{11}^Y - C_{d2} N_{Er} \rho_{00} \rho_{11}^Y - C_{d3} N_{Er} \rho_{11} \rho_{11}^Y \\ &\quad - C_{d4} N_{Er} \rho_{22} \rho_{11}^Y - 2Im(\Omega_0 \sigma_{01}^Y) \\ &\quad - 2Im(G_0) |\sigma_{10}^Y|^2 \\ \dot{\sigma}_{10}^Y &= -[i(\Delta_{10}^Y + G_0(\rho_{11}^Y - \rho_{00}^Y)) + \Gamma_{10}^Y] \sigma_{10}^Y \\ &\quad - i\Omega_0 (\rho_{11}^Y - \rho_{00}^Y) \\ \dot{\rho}_{11} &= \gamma_{21} \rho_{22} - \gamma_{10} \rho_{11} - C_{d3} N_{Yb} \rho_{11} \rho_{11}^Y + 2Im(\Omega_1 \sigma_{31}^Y) \\ &\quad + 2Im(G_1) |\sigma_{31}^Y|^2 \\ \dot{\rho}_{22} &= -(\gamma_{20} + \gamma_{21}) \rho_{22} + \gamma_{32} \rho_{33} + C_{d2} N_{Yb} \rho_{00} \rho_{11}^Y \\ &\quad - C_{d4} \rho_{22} \rho_{11}^Y - 2Im(\Omega_1 \sigma_{20}^Y) - 2Im(G_1) |\sigma_{20}^Y|^2 \\ &\quad + 2Im(\Omega_3 \sigma_{42}^Y) + 2Im(G_3) |\sigma_{42}^Y|^2 \\ \dot{\rho}_{33} &= -(\gamma_{30} + \gamma_{32}) \rho_{33} + \gamma_{43} \rho_{44} + C_{d3} N_{Yb} \rho_{11} \rho_{11}^Y \\ &\quad - 2Im(\Omega_2 \sigma_{31}^Y) - 2Im(G_2) |\sigma_{31}^Y|^2 \\ \dot{\rho}_{44} &= -(\gamma_{40} + \gamma_{43}) \rho_{44} + C_{d4} N_{Yb} \rho_{22} \rho_{11}^Y - 2Im(\Omega_3 \sigma_{42}^Y) \\ &\quad - 2Im(G_3) |\sigma_{42}^Y|^2 \\ \dot{\sigma}_{20} &= -[i(\Delta_{20} + G_1(\rho_{22} - \rho_{00})) + \Gamma_{20}] \sigma_{20} \\ &\quad - i\Omega_1 (\rho_{22} - \rho_{00}) + i(\Omega_3^* + G_3^* \sigma_{24}) \sigma_{40} \\ \dot{\sigma}_{31} &= -[i(\Delta_{31} + G_2(\rho_{33} - \rho_{11})) + \Gamma_{31}] \sigma_{31} \\ &\quad - i\Omega_2 (\rho_{33} - \rho_{11}) \\ \dot{\sigma}_{40} &= -[i(\Delta_{40} + \Gamma_{40}) \sigma_{40} + i\Omega_3 \sigma_{20} - i\Omega_1 \sigma_{42} \\ &\quad + i(G_3 - G_1) \sigma_{42} \sigma_{20} \\ \dot{\sigma}_{42} &= -[i(\Delta_{42} + G_3(\rho_{44} - \rho_{22})) + \Gamma_{42}] \sigma_{42} \\ &\quad - i\Omega_3 (\rho_{44} - \rho_{22}) - i(\Omega_1^* + G_1^* \sigma_{02}) \sigma_{40} \end{aligned} \quad (10)$$

A la hora de interpretar los resultados numéricos es conveniente expresar el campo incidente en función del campo de saturación de un ión de  $\text{Yb}^{3+}$  aislado. En ese caso, la evolución de los niveles  $|0\rangle^Y$  y  $|1\rangle^Y$  puede resolverse de forma analítica y obtener el valor del campo de saturación  $\Omega_{sat} = \sqrt{\gamma_{10}^Y \Gamma_{10}^Y} / 2$  para el cual la probabilidad de absorción del ión se reduce a la mitad y por tanto, reduce su eficiencia.

La fluorescencia de los niveles de interés del  $\text{Er}^{3+}$  se calculará introduciendo un campo constante durante el tiempo suficiente para que las poblaciones de los niveles alcancen un valor estacionario. Tras esto, para un tiempo  $t_i$  se apagará el campo y se observará el decaimiento de los niveles en función del tiempo hasta que la población de estos se haga cero en un tiempo  $t_f$ . Así pues la fluorescencia emitida desde el nivel  $|i\rangle$  se obtendrá a partir

de la siguiente integral:

$$F_i = \int_{t_i}^{t_f} N_{Er} \rho_{ii}(t) \gamma_{i0} dt \quad (11)$$

Por otra parte el tiempo de vida del nivel  $|i\rangle$ ,  $\tau_i$ , se obtendrá ajustando exponencialmente el decaimiento desde el estado estacionario una vez apagado el campo externo.

### III. RESULTADOS

Debido a que los tiempos de decaimiento de las coherencias son muy rápidos respecto al resto de escalas temporales del sistema, podemos utilizar la aproximación adiabática suponiendo  $\dot{\sigma}_{ij} = 0$ , permitiendo reducir en gran medida el tiempo de cómputo.

Además, por simplicidad, se asume que la dirección de polarización del campo es a lo largo del eje del sistema híbrido para todas las transiciones,  $S_k = 2$ . También se realizaron los cálculos suponiendo  $S_k = -1$  para todas las transiciones obteniéndose resultados muy parecidos cualitativamente. Los parámetros utilizados en todas las simulaciones (véase el cuadro I) e obtuvieron a partir del ajuste del modelo a resultados experimentales [1, 2, 10].

Parámetro	Valor
$\varepsilon_b$	2.25
$\varepsilon_s$	13
$\varepsilon_1$	2.25
$a_1$	20 (nm)
$a_2$	22 (nm)
$\gamma_{10}^Y, \gamma_{10}, \gamma_{20}$	500 (Hz)
$\gamma_{40}, \gamma_{43}, \gamma_{30}, \gamma_{32}, \gamma_{20}, \gamma_{10}$	5000 (Hz)
$\Gamma_{10}^Y, \Gamma_{42}, \Gamma_{40}, \Gamma_{31}, \Gamma_{20}$	50 (THz)
$C_{d2}$	$10^{-16}$ (cm <sup>3</sup> /s)
$C_{d3}, C_{d4}$	$0.5 \cdot 10^{-16}$ (cm <sup>3</sup> /s)
$N_{Yb}$	$20 \cdot 10^{21}$ (iones/cm <sup>3</sup> )
$N_{Er}$	$2 \cdot 10^{21}$ (iones/cm <sup>3</sup> )
$\mu_{10}^Y$	90 (D)
$\mu_{20}, \mu_{31}, \mu_{42}$	30 (D)
$\Delta_{10}^Y, \Delta_{20}, \Delta_{31}, \Delta_{42}$	0

Cuadro I: Parámetros utilizados en las simulaciones.

#### A. RESULTADOS SIN MNP

Para optimizar el modelo y obtener los parámetros del cuadro I que mejor se ajustan a experimentos previos, comenzamos realizando diferentes simulaciones de control. Primeramente, comparamos con la dependencia del tiempo de vida del nivel  $|1\rangle^Y$ ,  $\tau_1^Y$ , con la intensidad del campo externo con la medida de experimental de Hwang et al.[1]. En la fig. 3 se muestra la variación de  $\tau_1^Y$  con el campo aplicado, reproduciendo la tendencia observada en los experimentos de Hwang et al.[1].

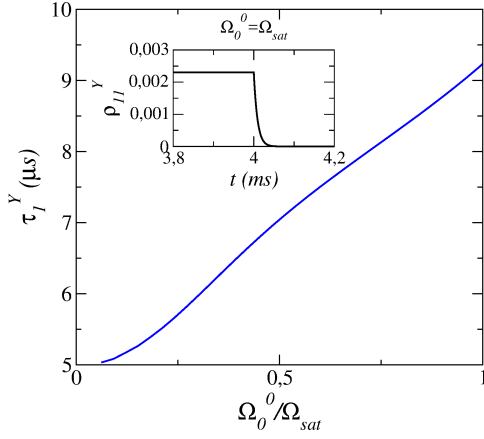


Figura 3: Tiempo de vida del nivel  $|1\rangle^Y$  en función del campo incidente  $\Omega_0^0/\Omega_{sat}$ . En el recuadro se muestra la caída exponencial de la población del nivel  $|1\rangle^Y$  desde el estado estacionario una vez apagado el campo.

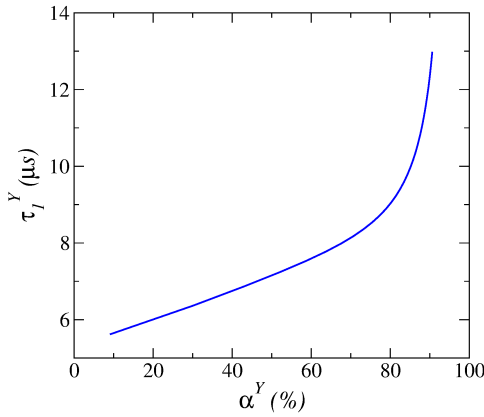


Figura 4: Tiempo de vida del nivel  $|1\rangle^Y$  en función de la fracción de  $\text{Yb}^{3+}$  para un campo incidente  $\Omega_0^0/\Omega_{sat} = 1/3$ .

La fig. 4 muestra la dependencia de  $\tau_1^Y$  con la fracción de iones de  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\alpha^Y = N_{Yb}/(N_{Yb} + N_{Er})$ . El tiempo de vida del nivel  $|1\rangle^Y$  aumenta al aumentar la concentración de átomos donadores de forma similar a la obtenida experimentalmente por Cantelar et al. [2].

Nuestro último control está basado en el estudio experimental de Gainer et al. [10] donde se demostró la posibilidad de controlar la eficiencia de emisión verde y en el roja de UCNP's modulando el campo de excitación. Al excitar con un tren de pulsos con un cierto ancho de pulso  $T_{on}$  y un cierto periodo repetición  $T$ , observaron que la proporción de emisión verde y roja del  $\text{Er}^{3+}$  varía con la frecuencia. Para frecuencias bajas, domina la emisión verde, mientras que para frecuencias altas domina la roja. Para reproducir este resultado hemos introducido un campo pulsado (véase inserto de la fig. 5) y se simuló un tiempo suficientemente grande como para que las poblaciones lleguen a un estado estacionario oscilan-

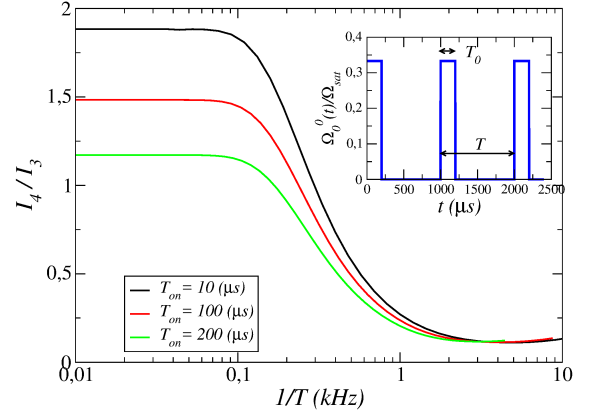


Figura 5: Variación del ratio de emisión verde y roja al variar el ancho de pulso de excitación y la frecuencia para un valor del campo incidente  $\Omega_0^0/\Omega_{sat} = 1/3$ .

te. Seguidamente se calcularon las emisiones de luz verde,  $I_4$ , y roja,  $I_3$ , de los niveles  $|3\rangle$  y  $|4\rangle$  haciendo uso de la integral 11 tomando  $t_i$  y  $t_f$  como el comienzo y el final del ciclo del pulso respectivamente. En la fig. 5 se muestra la eficiencia de emisión de luz verde y roja para diferentes anchos del pulso y se observa que la tendencia es muy similar a la obtenida por Gainer et al.

## B. RESULTADOS CON MNP

Una vez optimizado el modelo UC, estudiamos el efecto de las resonancias plasmónicas de la MNP en la modificación de las poblaciones y la fluorescencia de los niveles de la UCNP. Primeramente introducimos un campo constante e integramos las ecuaciones hasta un tiempo suficiente para alcanzar el estado estacionario para diferentes valores de la distancia entre la MNP y la UCNP. En la fig. 6 se muestran los valores de las poblaciones de los niveles  $|1\rangle^Y$ ,  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ ,  $|3\rangle$  y  $|4\rangle$  en el estado estacionario en función de la intensidad del campo incidente para distintas distancias,  $R$ , entre los centros de la UCNP y la MNP. Como se observa en la fig. 6, el efecto de la MNP es el aumento del campo local sentido por la UCNP, concretamente en un valor  $|1 + S_k a_2^3 \gamma(\omega)/R^3|$ .

Es interesante notar que sin la presencia de la MNP, para una intensidad del campo incidente baja,  $\Omega_0^0 < \Omega_{sat}$  los niveles  $|3\rangle$  y  $|4\rangle$  presentan una población muy baja, sin embargo, a la misma intensidad con la MNP presente, estos niveles presentan poblaciones muy altas,  $\rho_{33} \sim 0.3$  y  $\rho_{44} \sim 0.6$  respectivamente, prácticamente la totalidad de la población de los iones  $\text{Er}^{3+}$  se encuentra en estos niveles. En consecuencia, la MNP tiene el efecto de aumentar considerablemente la emisión roja y verde incluso a intensidades bajas. Es interesante también ver el aumento de la fluorescencia debido a la presencia de la MNP. En el fig. 7 se representa el aumento en la fluorescencia producida por los niveles  $|3\rangle$  y  $|4\rangle$  en pre-

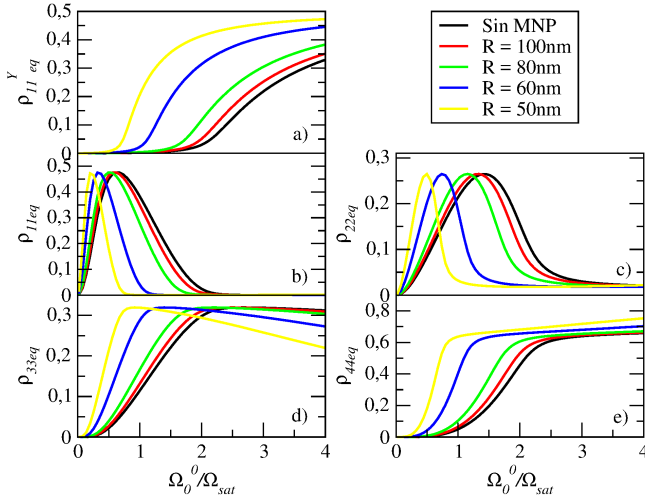


Figura 6: Poblaciones de los niveles  $|1\rangle^Y$ ,  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ ,  $|3\rangle$  y  $|4\rangle$  en el estado estacionario en función de la intensidad del campo incidente para distintas distancias,  $R$ , entre los centros de la UCNP y MNP.

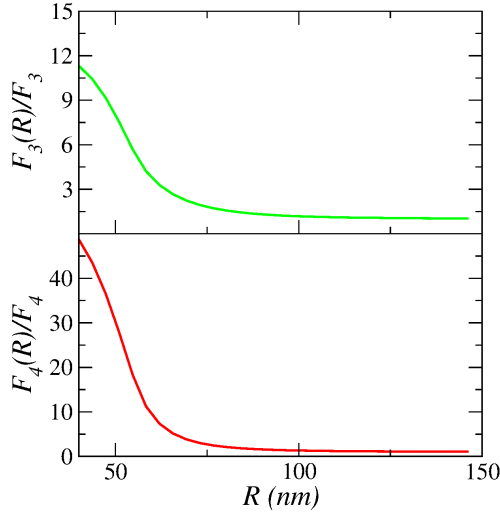


Figura 7: Aumento de la fluorescencia de los niveles  $|3\rangle$  y  $|4\rangle$ ,  $F_3(R)$  y  $F_4(R)$ , en función de la distancia entre MNP y UCNP normalizada por la fluorescencia que se tendría sin MNP,  $F_3$  y  $F_4$ . Para una intensidad del campo incidente de  $\Omega_0^0/\Omega_{sat} = 1$

sencia de la MNP a una cierta distancia  $R$  de la UCNP,  $F_3(R)$  y  $F_4(R)$ . Para cada valor de  $R$  se representa el cociente de la fluorescencia en presencia de la MNP entre la fluorescencia cuando ésta no está presente,  $F_3$  y  $F_4$ . Como se ve en la fig. 7 cuando la distancia entre la UCNP y la MNP es de 40 nm la fluorescencia de luz roja alcanza un valor once veces mayor que el que se tendría sin MNP. El aumento de la fluorescencia verde es incluso mayor, alcanzándose valores cincuenta veces mayores que el que se tendría sin MNP. La fig. 7 demuestra que la realización de un biosensor basado en este sistema híbrido es viable. Además, la señal que se obtendría es muy buena ya que estos cambios en la fluorescencia son fácilmente detectables.

#### IV. CONCLUSIONES

En este trabajo presentamos un modelo para la evolución de las poblaciones de los niveles en una nanopartícula de  $\text{NaYF}_4$  dopada con iones  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  al ser excitado con luz polarizada a 980nm y la descripción de la interacción de la misma con una MNP con resonancia plasmónica a 980nm. Los resultados del modelo cuando la MNP no está presente están en concordancia con los resultados experimentales reproduciendo de forma correcta el aumento del tiempo de vida del nivel  $|1\rangle^Y$  con la intensidad del campo incidente y la fracción de iones de  $\text{Yb}^{3+}$  y la posibilidad de controlar el ratio de emisión verde y roja mediante la modulación del campo incidente. El principal efecto de la MNP es el aumento efectivo del campo local sobre la UCNP en un factor  $|1 + S_k a_2^3 \gamma(\omega)/R^3|$ . Este aumento permite conseguir poblaciones altas de los niveles superiores del  $\text{Er}^{3+}$  incluso a intensidades del campo incidente bajas, aumentando considerablemente la emisión de radiación visible. Estos resultados demuestran que la utilización de MNP en sistemas UC puede mejorar la eficiencia de conversión de luz infrarroja en luz visible en más de un orden de magnitud. Además, el gran cambio en la fluorescencia debido a la presencia de la MNP hace muy prometedores a este tipo de sistemas híbridos en el diseño de nuevos biosensores con una alta sensibilidad. Así pues, los resultados de este trabajo serán utilizados próximamente por los grupos de la Facultad de Farmacia y de Óptica y Optometría para este fin.

[1] B. C. Hwang et al., J. Opt. Soc. Radiat. Am. B **17** 5 (833-839) 154169 (2000).  
 [2] E. Cantelar y F. Cussó, Appl. Phys. B **69** 29 (1999).  
 [3] J.D. Kingsley, J. Appl. Phys. **41** 175 (1970).  
 [4] H. Shpaisman et al., J. Opt. Soc. Am. B **15** 996-1008 (1998).  
 [5] S. Fischer et al., Opt. Express **20** 271-282 (2012).  
 [6] A. V. Malyshev y V. A. Malyshev, Phys. Rev. B **84**,

035314 (2011).  
 [7] M. A. Antón et al., Phys. Rev. B **86**, 155305 (2012).  
 [8] D. Lu et al., ACS Nano **8**, 7780-92 (2014).  
 [9] B.N. Khelebtsov, N. G. Khelebtsov, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **106** (1-3) 154169 (2007).  
 [10] C. F. Gainer et al., J. Mater. Chem. **21**, 18530 (2011).